

Lumineszierende transparente Kompositmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein lumineszierendes transparentes Polymer, ein Verfahren zur Herstellung dieses Polymers sowie die Verwendung des Polymers zur Herstellung von lumineszierenden transparenten Gläsern und zur Herstellung von mit dem Polymer beschichteten Gläsern.

Dotierte Zinksulfid-Nanopartikel können nach unterschiedlichen Verfahren in Lösung durch Fällungsreaktionen aus Zinksalzen und einer Schwefelquelle wie Thioharnstoff oder Natriumsulfid hergestellt werden. Dabei werden beispielsweise Zinkacetat und Manganacetat mit Na_2S in Methanol umgesetzt, wodurch 3-4 nm große ZnS:Mn Partikel entstehen. Die mit Mangan dotierten ZnS -Nanopartikel lumineszieren bei Anregung mit UV-Licht (300 nm) mit oranger Farbe (590 nm) jedoch nur mit geringen Quantenausbeuten von bis zu 4%.

Als Hilfsmittel zur Stabilisierung von ZnS -Nanopartikeln bei deren Synthese kann z. B. Polymethacrylsäure in wässriger Lösung eingesetzt werden. Auch ist bekannt, dass die Intensität der Photolumineszenz von dotierten Zinksulfid-Nanopartikeln erheblich durch die Adsorption von Acrylsäure oder Polyacrylsäure an der Oberfläche der Partikel gesteigert werden kann. Derart hergestellte Partikel können beispielsweise zur Herstellung von Kompositfilmen eingesetzt werden.

Mit Kupfer dotierte ZnS -Nanokristalle eignen sich ebenfalls zur Herstellung von Polymerkompositen mit Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) in Form von dünnen Filmen zur Herstellung von elektrolumineszierenden Bauteilen. Die Einarbeitung, das Eindispergieren, in das Polymer erfolgt vielfach mechanisch.

In **CN1394900** wird ein Verfahren zur Herstellung von ZnS -Nanopartikeln beschrieben, wobei ein Zinksalz in einem organischen Lösungsmittel mit H_2S zur Reaktion gebracht wird und anschließend mit dem Polymer zu einem Film verarbeitet wird. Es wird nicht beschrieben, ob die nano- ZnS /Polymer-Dispersionen transparent oder trüb sind. In **JP2002105325** wird ein transparenter Film aus Acrylglas beschrieben, welcher Halbleiternanopartikel wie ZnS und CdSe enthält. Dabei werden die Partikel durch ein Phosphinoxid stabilisiert. Typischerweise enthalten diese Filme einen hohen Feststoffanteil und sind maximal wenige Mikrometer dick,

um daraus elektrolumineszierende Bauteile herzustellen.

In **JP2002047425** wird die Herstellung von thermoplastischen Kompositen aus ZnS-Nanopartikeln und einem Styrol-Methacrylat enthaltenden Copolymer beschrieben zur Herstellung hochbrechender Brillengläser. Dabei werden Thiole zur Stabilisierung der Nanopartikel eingesetzt.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren haben den Nachteil, dass verwendete ZnS-Dispersionen eine für viele Anwendungen unzureichende kolloidale Stabilität aufweisen. Zur Verbesserung der Stabilität werden in der Regel Stabilisatoren wie Thiole, Phosphinoxide oder Tenside zugesetzt. Stabilisatoren wie Thiole wirken bei einer radikalisch initiierten Polymerisation als Radikalfänger und beeinflussen die Polymerisation nachteilig.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, lumineszierende Kunststoffgläser zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere in ihrer Transparenz von dem reinen Kunststoffglas kaum oder nur geringfügig unterscheiden. Diese Gläser sollen vorzugsweise auf einfache Weise hergestellt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß transparente, lumineszierende Kunststoffgläser, die lumineszierende Nanopartikel enthalten.

Transparent heißt in diesem Fall, dass durch Betrachten des Glases im sichtbaren Licht keine Trübung durch Streueffekte beobachtbar ist. Dazu ist es zum einen nötig, besonders kleine Primärpartikel herzustellen, welche nur in geringem Maße zu Lichtstreuereffekten führen. Zum anderen müssen die als Pulver hergestellten Partikel durch geeignete Dispergiermethoden im Monomer voneinander separiert werden, um Streueffekte durch Aggregate, welche größer als die Primärpartikelgröße sind, zu eliminieren und diese Dispersion darf auch im Verlauf der Polymerisation von größeren Monommengen in Substanz, was zur Formgebung und Herstellung von Verglasungen verwendet wird, nicht eintrüben.

Kunststoffglas bedeutet, dass der Kunststoff jede beliebige Form annehmen kann, z. B. die Form eines Films oder dreidimensionalen Gegenstandes aufweist.

Die Nanopartikel weisen eine Teilchengröße von 1 bis 300 nm, vorzugsweise bis 100 nm auf, wobei hier die einzelnen diskreten Kristallite gemeint sind. Es können auch Agglomerate

vorliegen, deren Gesamtgröße oberhalb 3 nm und insbesondere unterhalb von 100 nm liegt. Vorzugsweise liegen die Nanopartikel in Form von diskreten Kristalliten oder kleinen Agglomeraten vor, die eine Teilchengröße von 50 nm nicht überschreiten. Größere Agglomerate sind nachteilig, da sie die Transparenz des fertigen Glases mindern können.

Die erfindungsgemäßen Gläser eignen sich insbesondere zur Herstellung von dekorativen Gegenständen, wie in lumineszierenden Verglasungen, dekorativen Lampenteilen oder transparenten Farbdarstellungen, welche als aktive Lichtquelle eine UV-Quelle verwenden. Sie können beispielsweise zur Beleuchtung von bedruckten Plakaten, Fahrplänen etc. eingesetzt werden. Zudem können die erfindungsgemäß enthaltenen Nanopartikel zur Modifizierung der Eigenschaften der Kunststoffgläser verwendet werden, ohne dabei deren Transparenz zu mindern. Durch Einbringen der Nanopartikel kann der Brechungsindex erhöht werden, was für die Verwendung der Gläser in optischen Bauteilen von Vorteil ist.

Ein weiterer Vorteil ist, dass viele lumineszierende Nanopartikel eine brandhemmende Wirkung aufweisen und daher zur Verbesserung des Brandschutzes bei der Verwendung von großflächigen Verglasungen aus Kunststoffverglasungen, insbesondere von Verglasungen aus Polymethacrylsäuremethylestern, beitragen können.

Die erfindungsgemäß enthaltenen lumineszierenden Nanopartikel können ausgewählt werden aus Leuchtstoffen (Leuchtpigmenten) und/oder mit Übergangsmetallen und/oder Lanthaniden dotierten Leuchtstoffen. Als geeignete Leuchtstoffe können Y_2O_3 , YVO_4 , Zn_2SiO_4 , $CaWO_4$, $MgSiO_3$, BaF_2 , $SrAl_2O_4$, ZnO , ZnS , Gd_2O_3S , La_2O_2S , $BaFCl$, $LaOBr$, $Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl)_2$, $BaMg_2Al_6O_{27}$, $CeMgAl_{11}O_{19}$, $ZnSe$, CdS und dgl. genannt werden. Bevorzugt eingesetzte und gut geeignete Leuchtstoffe sind z. B. ZnS und ZnO . Die Leuchtstoffe sind in den Gläsern vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge Polymer, enthalten.

Zur Aktivierung der Lumineszenz können die Nanopartikel mit für die Dotierung bekannten Metallen dotiert werden, wie mit Al, Übergangsmetallen, wie Cu, Ag, Mn, seltene Erden, wie Eu, Yb usw. Diese Metalle sind vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Leuchtstoff, enthalten.

Die erfindungsgemäß verwendeten Kunststoffgläser werden vorzugsweise ausgewählt aus üblichen transparenten Kunststoffen. Vorzugsweise sind die Kunststoffgläser Polymere oder Polymergemische, die ausgewählt sind aus Polyacrylaten und deren Derivaten,

beispielsweise auf Basis von Acrylsäure, Butandiolmonoacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, etc., Polymethacrylaten, Polycarbonaten, Polystyrolen, Epoxiden, Polyethylenterephthalaten, Ethylen-Norbornen-Copolymeren, und beliebigen Copolymerisaten der entsprechenden Monomere.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines lumineszierenden, transparenten Kunststoffglases, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein oder mehrere lumineszierende Nanopartikel mit einer Polymervorstufe oder einer Lösung der Polymervorstufe vermischt werden und das erhaltene Gemisch in an sich bekannter Weise polymerisiert wird.

Zur Durchführung des Verfahrens werden die lumineszierenden Nanopartikel in einer ersten Verfahrensstufe vorzugsweise innig mit der Polymervorstufe oder einer Lösung dieser Polymervorstufe vermischt, wobei Produkt mit gleichmäßiger Lumineszenz und Transparenz erhalten werden können, wenn die Nanopartikel in der Polymervorstufe dispergiert sind. Um eine gleichmäßige Dispersion zu erhalten, kann das Gemisch während des Dispergierens erwärmt werden, wobei die Temperatur jedoch unter der Polymerisations- oder Zersetzungstemperatur der Polymervorstufe liegen sollte.

In einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Nanopartikel unmittelbar vor Einarbeitung in die Polymervorstufe aus ihren löslichen Salzen durch dem Fachmann bekannte Fällungsreaktionen hergestellt. Es ist auch möglich, diese in situ aus den Vorstufen im Gemisch mit der Polymervorstufe zu bilden. Besonders stabile Dispersionen werden erhalten, wenn die Herstellung der Nanopartikel aus den löslichen Salzen in einer alkoholischen Lösung, beispielsweise in Gegenwart von Methanol, Ethanol, i-Propanol, Butanol oder ähnlichen Lösungsmitteln, erfolgt. Es wird angenommen, dass sich während der Fällungsreaktion Partikel bilden, die besonders gut durch die polaren Reste, wie die OH-Gruppen und durch polare Gruppen in der Polymervorstufe, stabilisiert werden können. Die erhaltenen Leuchtstoffpartikel zeichnen sich durch eine besonders gute kolloidale Stabilität in der Polymervorstufe aus.

In einer weiteren möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Nanopartikel zunächst mit einer Teilmenge der Polymervorstufe vermischt. Das erhaltene Gemisch bzw. die Dispersion können anschließend mit weiterer Polymervorstufe, die eine andere sein kann als die erste Teilmenge, vermischt und dann polymerisiert werden. Werden als Nanopartikel solche eingesetzt, die, wie voranstehend beschrieben, durch

Fällungsreaktion aus einer alkoholischen Lösung erhalten wurden, werden diese vorzugsweise zumindest teilweise vom Lösungsmittel abgetrennt und mit einer Polymervorstufe vermischt bzw. dispergiert. Das erhaltene Gemisch stellt vorzugsweise eine klare Dispersion dar, in welcher die Nanopartikel kolloidal gelöst bzw. verteilt sind. Anschließend wird das erhaltene Gemisch bzw. die Dispersion mit weiterer Polymervorstufe vermischt und, wie unten beschrieben, der Polymerisation unterworfen.

Die Polymerisationsvorstufe ist vorzugsweise ausgewählt aus den Monomeren oder polymerisierbaren Oligopolymeren, welche bei Verarbeitungstemperatur flüssig sind bzw. in einem Lösungsmittel löslich sind. Die Nanopartikel können mit dem reinen Monomer oder einem Gemisch aus mehreren miteinander polymerisierbaren Monomeren oder Oligopolymeren vermischt werden. Sofern es das Dispergieren, die Polymerisation oder die Weiterverarbeitung erleichtert, kann auch ein Lösungsmittel zugesetzt werden. Das Lösungsmittel sollte die Polymerisation und die Stabilität der Nanopartikel in der Polymervorstufe bzw. im fertigen Produkt nicht negativ beeinflussen und leicht wieder entfernbar sein. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Wasser, Methanol, Ethanol, Tetrahydrofuran, CH_2Cl_2 , niedrig siedende Alkane wie Pentan oder Hexan, Aromaten wie Toluol usw.

Die Nanopartikel liegen in dem hergestellten Gemisch möglichst fein verteilt, d.h. fein dispergiert, vor. Die Teilchengröße der dispergierten Nanopartikel liegt vorzugsweise unter 100 nm.

Das erhaltene Gemisch aus Nanopartikel und Polymervorstufe wird in der zweiten Verfahrensstufe in an sich bekannter Weise polymerisiert. Wie bereits oben beschrieben werden die Nanopartikel vorzugsweise nur mit einer Teilmenge der zur Herstellung des erfindungsgemäßen Glases benötigten Polymervorstufe vermischt. Die restliche Menge wird kurz vor der Polymerisation zugesetzt. Sofern es für die Polymerisation vorteilhaft ist, kann das erhaltene Gemisch und ggf. weitere Polymervorstufen zur Herstellung einer Dispersion mit Wasser gemischt werden. Je nach Art der Polymerisation kann noch ein Initiator und/oder Katalysator etc. zugesetzt werden.

Das in der zweiten Verfahrensstufe erhaltene Gemisch wird anschließend der Polymerisation unterworfen. Es werden lumineszierende transparente Gläser erhalten.

In einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das in der zweiten Verfahrenstufe erhaltene Gemisch auf ein fertiges Kunststoff- oder Silikatglas aufgebracht und auf diesem Glas polymerisiert. Auf diese Weise können mit lumineszierenden transparentem Kunststoffglas beschichtete Gläser erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen lumineszierenden transparenten Kunststoffgläser zur Herstellung von Beleuchtungselementen, lumineszierenden Darstellungen einschließlich Schriftzügen auf Objekten wie Gläsern, zur Markierung von Kunststoffen usw.

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen lumineszierenden transparenten Kunststoffgläser zur Herstellung von Beschichtungen auf anorganischen oder organischen Gläsern.

Beispiele

Beispiel 1

A) Herstellung der ZnS:Mn/Acrylsäure-Dispersion

10 g Zinkacetat-Dihydrat und 0,2 g Manganacetat-Tetrahydrat wurden in 300 ml Methanol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von 3 g Natriumsulfid (61%) in 80 ml eines Methanol-Wasser (1:1)-Gemisches zugegeben. Die entstehende Dispersion wurde 15 min gerührt. Der weiße Zinksulfid:Mangan-Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, in 25 ml Acrylsäure aufgenommen und bei 100°C 1/2 h gerührt. Anschließend wurde die Dispersion 10 h bei 90°C behandelt. Durch die Zugabe von 0,5 ml Wasser erhielt man eine transparente Dispersion, die bei Anregung mit UV-Licht (366 nm) eine intensive, orange Lumineszenz aufwies.

B) Herstellung der ZnS:Mn/Acrylsäure,Methacrylsäuremethylester-Dispersion und deren Polymerisation in Substanz

1 ml der Dispersion aus A) wurde mit einem Gemisch aus 4 ml Methacrylsäure-methylester, 2 ml Acrylsäure und 0,35 ml Wasser gemischt. Die transparente Dispersion wurde mit 0,2 % des Radikalinitiators AIBN versetzt, entgast und unter leichtem Vakuum in eine Glasampulle (d = 10 mm) eingeschmolzen. Die Polymerisation erfolgte bei 50°C in einem Wasserbad innerhalb von 6 Stunden. Anschließend wurde 3 h bei 90°C ausgehärtet.

Beispiel 2

A) Herstellung der ZnS:Mn/Acrylsäure-Dispersion

5 g Zinkacetat-Dihydrat und 01 g Manganacetat-Tetrahydrat wurden in 150 ml Methanol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von 3 g Natriumsulfid (61%) in 80 ml eines Methanol-Wasser (1:1)-Gemisches zugegeben. Die entstehende Dispersion wurde 15 min gerührt. Der weiße Zinksulfid:Mangan-Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, in 30 ml Acrylsäure aufgenommen und bei 100°C 1/2 h gerührt. Anschließend wurde die Dispersion 18 h bei 90°C behandelt. Durch die Zugabe von 0,5 ml Wasser erhielt man eine transparente Dispersion, die bei Anregung mit UV-Licht (366 nm) eine intensive, orange Lumineszenz aufwies.

B) Herstellung der ZnS:Mn/Acrylsäure, Methacrylsäuremethylester-Dispersion und deren Polymerisation in Substanz

1 ml der Dispersion aus A) wurde mit 0,5 g Zinkacetat versetzt und dann mit 2 ml Methacrylsäuremethylester vermischt. Die entstehende stabile und transparente Dispersion wurde mit 0,2 % des Radikalinitiators AIBN versetzt, entgast und unter leichtem Vakuum in eine Glasampulle ($d = 10$ mm) eingeschmolzen. Die Polymerisation erfolgte bei 50°C in einem Wasserbad innerhalb einiger Stunden und wurde dann bei 90°C vervollständigt.

Transparente ZnO/Kunststoff-Komposite

Beispiel 3

a) Synthese der ZnO-Nanopartikel

Eine stabile ethanolische Dispersion der ZnO-Nanopartikel kann folgendermaßen hergestellt werden:

2,2 g (0,01 mol) Zinkacetat werden in 100 ml Ethanol aufgekocht und so gelöst. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in kurzem Zeitabstand 37,5 ml einer 0,2 molaren ethanolischen NaOH-Lösung (Herstellung durch Erwärmen) zugegeben und 24 h gealtert. Die Partikel lumineszieren unter UV-Bestrahlung.

b) Herstellung der Monomerdispersion

100 ml dieser ethanolischen Dispersion werden mit 10 ml Butandiolmonoacrylat (BDMA) versetzt. Von diesem Gemisch kann Ethanol im Vakuum abdestilliert werden, so dass ca. 10 ml Dispersion verbleiben. Nach weiteren 24 h Alterung wird ein weißer Niederschlag abzentrifugiert. Die überstehende Dispersion zeigt weiterhin die grüne Lumineszenz der ZnO-Partikel und ist transparent; der Niederschlag enthält keine signifikanten Mengen ZnO. Das umgebende BDMA ist polymerisierbar und mischbar mit anderen Monomeren (Methylmethacrylat, Styrol und Trimethylolpropantriacyrlat (TMPTA)). Die Copolymerisation mit diesen Monomeren führt zu transparenten, lumineszierenden Kompositmaterialien.

c) Herstellung eines ZnO-BDMA-Kompositmaterials:

3 g der BDMA/ZnO-Dispersion werden mit 1g TMPTA und 0,004 g Lucirin TPO (UV-Initiator) vermischt und zwischen zwei Glasplatten gebracht, die durch einen Weich-PVC-Ring auf 1,5

mm Abstand gehalten werden. Die Mischung und der Gasraum über der Flüssigkeit werden mit Argon gespült und eine Minute mit UV-Licht bestrahlt (UVA-Cube, Hoenle). Man erhält ein festes, transparentes Polymerplättchen, das die Fluoreszenzeigenschaften des ZnO aufweist.

Beispiel 4

a) Herstellung eines ZnO-BDMA/Styrol-Kompositmaterials:

1,5 g der BDMA/ZnO-Dispersion aus Beispiel 3 werden mit 1,5 g Styrol, 1g TMPTA und 0,004 g Lucirin TPO (UV-Initiator) vermischt und wie in 3c) zu transparenten Platten polymerisiert.

Beispiel 5

Herstellung eines ZnO-BDMA/Methylmethacrylat-Kompositmaterials:

1,5 g der BDMA/ZnO-Dispersion aus Beispiel 3 werden mit 1,5 g Methylmethacrylat, 1g TMPTA und 0,004 g Lucirin TPO (UV-Initiator) vermischt und wie in 3c) zu transparenten Platten polymerisiert.

Patentansprüche

1. Transparentes, lumineszierendes Kunststoffglas, das lumineszierende Nanopartikel enthält.
2. Kunststoffglas nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel ausgewählt sind aus Leuchtstoffen (Leuchtpigmenten) und/oder mit Übergangsmetallen und/oder Lanthaniden dotierten Leuchtstoffen.
3. Kunststoffglas nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel in den Gläsern vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge Polymer, enthalten sind.
4. Kunststoffglas nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Leuchtstoff ausgewählt ist aus Y_2O_3 , YVO_4 , Zn_2SiO_4 , CaWO_4 , MgSiO_3 , BaF_2 , SrAl_2O_4 , ZnO , ZnS , $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, BaFCl , LaOBr , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl})_2$, $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, ZnSe oder CdS sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.
5. Kunststoffglas nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Leuchtstoff ausgewählt ist aus ZnS und ZnO .
6. Kunststoffglas nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Leuchtstoff dotiert ist mit Al, Übergangsmetallen, wie Cu, Ag, Mn, oder seltenen Erden, wie Eu, Yb.
7. Kunststoffglas nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kunststoff ein Polymer oder Polymergemisch ist ausgewählt aus Polyacrylaten und deren Derivate, Polymethacrylaten, Polycarbonaten, Polystyrolen, Epoxiden, Polyethylenterephthalaten, Ethylen-Norbornen-Copolymeren, beliebigen Copolymerisaten der entsprechenden Monomere.
8. Verfahren zur Herstellung eines transparenten, lumineszierenden Kunststoffglases, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einer ersten Verfahrensstufe ein oder mehrere Leuchtstoffe mit einer Polymervorstufe oder einer Lösung der Polymervorstufe

vermischt werden und das erhaltene Gemisch in einer zweiten Verfahrensstufe in an sich bekannter Weise polymerisiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leuchtstoffe erhalten werden durch Fällungsreaktion aus einer alkoholischen Lösung.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leuchtstoffe in der Polymervorstufe oder einer Teilmenge davon oder einer Lösung der Polymervorstufe oder einer Teilmenge davon dispergiert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymervorstufe ausgewählt ist aus Monomeren oder polymerisierbaren Oligopolymeren, welche bei Verarbeitungstemperatur flüssig sind bzw. in einem Lösungsmittel löslich sind.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leuchtstoffe in dem Gemisch mit dem Polymer in einer Teilchengröße unter 100 nm vorliegen.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kunststoffglas die Form eines Films oder Gegenstandes aufweist.
14. Verwendung der transparenten, lumineszierenden Kunststoffgläser nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Beleuchtungselementen, lumineszierenden Darstellungen einschließlich Schriftzügen auf Objekten wie Gläsern, zur Markierung von Kunststoffen usw.
15. Verwendung der transparenten, lumineszierenden Kunststoffgläser nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Beschichtungen auf anorganischen oder organischen Gläsern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

DE2004/002347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L101/00 C09K11/77

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C09K C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/56837 A (RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY) 28 September 2000 (2000-09-28) page 2, line 2 - line 22 page 9, line 13 - line 23 page 5, line 23 - line 29 page 9, line 29 - page 10, line 6 page 3, line 19 - line 23 examples 1,2 claims; table 1	1-7, 14, 15
X	US 6 596 800 B1 (ZOBEL MICHAEL ET AL) 22 July 2003 (2003-07-22) column 11, line 65 - column 13, line 40 table 1 ----- -/-	1-5,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

31/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vaccaro, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002347

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/94496 A (BAILLIE, CRAIG, JAMESON; LAMBERT, STEPHEN) 13 December 2001 (2001-12-13) page 2, line 1 - page 5, line 5 page 12, line 18 - page 13, line 2 claims	1-15
A	EP 0 390 270 A (HORIZON IMPORT-EXPORT) 3 October 1990 (1990-10-03) column 2, line 41 - column 4, line 1 figure 2; examples	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002347

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0056837	A	28-09-2000	US 2004000662 A1	01-01-2004
			AU 763257 B2	17-07-2003
			AU 5865400 A	09-10-2000
			AU 2003255048 A1	13-11-2003
			CA 2366362 A1	28-09-2000
			CN 1351641 A	29-05-2002
			EP 1200536 A1	02-05-2002
			JP 2002540247 T	26-11-2002
			WO 0056837 A1	28-09-2000
			US 2004174917 A1	09-09-2004
US 6596800	B1	22-07-2003	DE 19856485 A1	15-06-2000
			AT 235537 T	15-04-2003
			AU 3034600 A	26-06-2000
			BR 9915979 A	11-09-2001
			CA 2353628 A1	15-06-2000
			CN 1329643 A	02-01-2002
			DE 59904786 D1	30-04-2003
			DK 1137710 T3	21-07-2003
			WO 0034389 A1	15-06-2000
			EP 1137710 A1	04-10-2001
			ES 2190673 T3	01-08-2003
			JP 2002531673 T	24-09-2002
			TW 552292 B	11-09-2003
WO 0194496	A	13-12-2001	AU 6254501 A	17-12-2001
			BG 107444 A	31-10-2003
			BR 0111476 A	18-03-2003
			CA 2410437 A1	13-12-2001
			EA 4506 B1	29-04-2004
			EE 200200680 A	15-06-2004
			EP 1294822 A1	26-03-2003
			WO 0194496 A1	13-12-2001
			HR 20030010 A2	31-08-2004
			HU 0300802 A2	28-08-2003
			JP 2003535954 T	02-12-2003
			NO 20025714 A	22-01-2003
			PL 358226 A1	09-08-2004
			SK 102003 A3	03-06-2003
			US 2004021407 A1	05-02-2004
			ZA 200300108 A	21-01-2004
EP 0390270	A	03-10-1990	BE 1003132 A6	03-12-1991
			EP 0390270 A1	03-10-1990
			JP 3114791 A	15-05-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002347

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L101/00 C09K11/77

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C09K C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/56837 A (RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY) 28. September 2000 (2000-09-28) Seite 2, Zeile 2 - Zeile 22 Seite 9, Zeile 13 - Zeile 23 Seite 5, Zeile 23 - Zeile 29 Seite 9, Zeile 29 - Seite 10, Zeile 6 Seite 3, Zeile 19 - Zeile 23 Beispiele 1,2 Ansprüche; Tabelle 1	1-7, 14, 15
X	US 6 596 800 B1 (ZOBEL MICHAEL ET AL) 22. Juli 2003 (2003-07-22) Spalte 11, Zeile 65 - Spalte 13, Zeile 40 Tabelle 1	1-5, 7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vaccaro, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/O02347

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/94496 A (BAILLIE, CRAIG, JAMESON; LAMBERT, STEPHEN) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 5 Seite 12, Zeile 18 - Seite 13, Zeile 2 Ansprüche -----	1-15
A	EP 0 390 270 A (HORIZON IMPORT-EXPORT) 3. Oktober 1990 (1990-10-03) Spalte 2, Zeile 41 - Spalte 4, Zeile 1 Abbildung 2; Beispiele -----	1-15

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0056837 A	28-09-2000	US 2004000662 A1	01-01-2004
		AU 763257 B2	17-07-2003
		AU 5865400 A	09-10-2000
		AU 2003255048 A1	13-11-2003
		CA 2366362 A1	28-09-2000
		CN 1351641 A	29-05-2002
		EP 1200536 A1	02-05-2002
		JP 2002540247 T	26-11-2002
		WO 0056837 A1	28-09-2000
		US 2004174917 A1	09-09-2004
US 6596800 B1	22-07-2003	DE 19856485 A1	15-06-2000
		AT 235537 T	15-04-2003
		AU 3034600 A	26-06-2000
		BR 9915979 A	11-09-2001
		CA 2353628 A1	15-06-2000
		CN 1329643 A	02-01-2002
		DE 59904786 D1	30-04-2003
		DK 1137710 T3	21-07-2003
		WO 0034389 A1	15-06-2000
		EP 1137710 A1	04-10-2001
		ES 2190673 T3	01-08-2003
		JP 2002531673 T	24-09-2002
		TW 552292 B	11-09-2003
WO 0194496 A	13-12-2001	AU 6254501 A	17-12-2001
		BG 107444 A	31-10-2003
		BR 0111476 A	18-03-2003
		CA 2410437 A1	13-12-2001
		EA 4506 B1	29-04-2004
		EE 200200680 A	15-06-2004
		EP 1294822 A1	26-03-2003
		WO 0194496 A1	13-12-2001
		HR 20030010 A2	31-08-2004
		HU 0300802 A2	28-08-2003
		JP 2003535954 T	02-12-2003
		NO 20025714 A	22-01-2003
		PL 358226 A1	09-08-2004
		SK 102003 A3	03-06-2003
		US 2004021407 A1	05-02-2004
		ZA 200300108 A	21-01-2004
EP 0390270 A	03-10-1990	BE 1003132 A6	03-12-1991
		EP 0390270 A1	03-10-1990
		JP 3114791 A	15-05-1991